



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11005370 A**(43) Date of publication of application: **12 . 01 . 99**

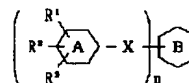
(51) Int. Cl.

**B41M 5/30**  
**B41M 5/26**(21) Application number: **09160222**(22) Date of filing: **17 . 06 . 97**(71) Applicant: **ASAHI DENKA KOGYO KK**(72) Inventor:  
**TOMINAGA NOBUHIDE**  
**OYA KEIJI**  
**SHIGENO KOICHI**  
**MORI TAKAHIRO****(54) THERMAL RECORDING MATERIAL****(57) Abstract:**

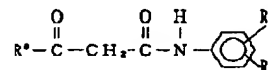
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture thermal recording material with fine coloring sensitivity, oil resistance, and lightfastness by jointly employing in the thermal recording layer a compound having a sulfoanilide structure as a developer, and a compound having a specific structure as an intensifier.

**SOLUTION:** At least one kind of a compound indicated in formula I and at least one kind of a compound selected from a group consisting of compounds shown in formulas II-IV are contained in the thermal recording layer. In the formula,  $R^1$ - $R^3$  show a hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, an alkyl group, or the like, and rings A, B indicate a benzene ring and naphthalene ring. Also, X gives a combination of  $-SO_2$ ,  $-NH-$  or  $-NH-SO_2-$ . In the formula II,  $R^8$  indicates an alkyl group, an aryl group, or a benzyl group,  $R^7$ ,  $R^8$  are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, and the like. In the formula III, IV,  $R^9$ - $R^{11}$  and  $R^{12}$ - $R^{14}$  are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or a halogen atom.

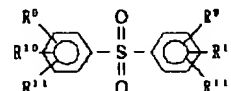
COPYRIGHT: (C)1999,JPO



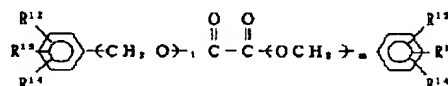
I



II



III



IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5370

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/30  
5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 8

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-160222

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月17日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 富永 信秀

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化  
工業株式会社内

(72) 発明者 大矢 桂二

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化  
工業株式会社内

(72) 発明者 滋野 浩一

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

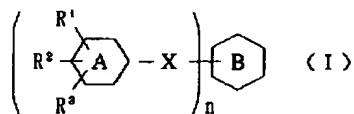
(57) 【要約】

【課題】 発色感度に優れ、かつ、耐油性、耐光性に優れる感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 本発明の感熱記録材料は、感熱記録層中に、(A) 下記【化1】の一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種と、(B) 下記【化2】の一般式

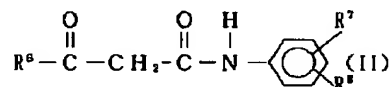
(II)で表される化合物等の特定の化合物の少なくとも1種とを含有させたことを特徴とする。

【化1】



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>はH、OH、ハロゲン原子、C1~8のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、-COOR<sup>4</sup>(R<sup>4</sup>はC1~8のアルキル基等)。環A、環Bはベンゼン環、ナフタレン環。Xは-SO<sub>2</sub>-NH-, -NH-SO<sub>2</sub>-。nは1, 2。)

【化2】



(R<sup>6</sup>はC1~30のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ベンジル基。R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>はH、C1~10のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子。)

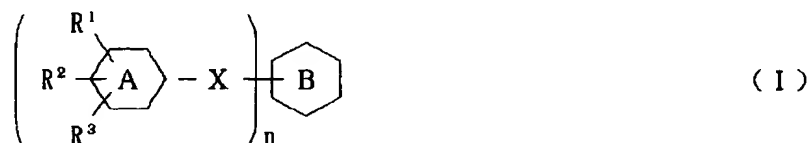
1

2

## 【特許請求の範囲】

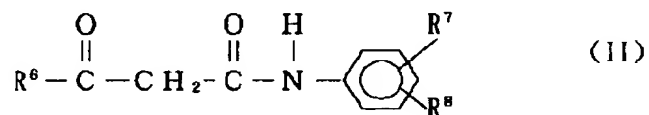
【請求項 1】 感熱記録層中に、(A) 下記【化 1】の一般式 (I) で表される化合物の少なくとも 1 種と、  
(B) 下記【化 2】の一般式 (II)、下記【化 3】の一\*

\* 一般式 (III) および下記【化 4】の一般式 (IV) で表される化合物からなる群より選ばれた化合物の少なくとも 1 種とを含有させたことを特徴とする感熱記録材料。  
【化 1】



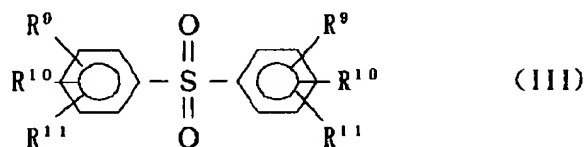
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基、シクロアルキル基もしくはアルコキシ基または  $-\text{COOR}^4$  ( $\text{R}^4$  は炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基を示す。) を示し、環 A および環 B はベンゼン環、ナフタレン環を示し、X は  $-\text{SO}_2-\text{NH}-$  または  $-\text{NH}-\text{SO}_2-$  の結合手を示し、n は 1 または 2 の整数を示す。)

## 【化 2】



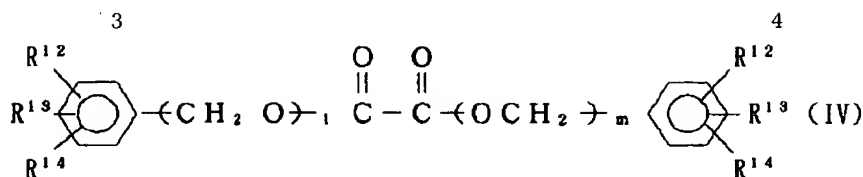
(式中、 $\text{R}^6$  は炭素原子数 1 ～ 30 のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基若しくは置換基を有していてもよいベンジル基を示し、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は各々独立に水素原子、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

## 【化 3】



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  および  $\text{R}^{11}$  は各々独立に水素原子、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

## 【化 4】



(式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$  および  $\text{R}^{14}$  は各々独立に水素原子、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、1 および m は各々独立に 0 または 1 を示す。)

【請求項 2】 上記一般式 (I) 中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  のいずれか 1 個以上がヒドロキシル基である請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 上記一般式 (I) 中の n が 2 である請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 上記成分 (B) が、上記一般式 (II) で表される化合物である請求項 1 記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存性の改善された感熱記録材料、詳しくは、スルホアニリド構造を有する化合物を顔色剤として、また特定の構造を有する化合物を増感剤としてそれぞれ感熱記録層中に含有する、発色感度に優れ、耐熱性、耐光性、耐油性などの保存性にも優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】感熱記録材料は、通常無色ないし淡色の発色性物質と熱の作用を受けると発色性物質を発色させる顔色剤とを、増感剤、バインダーおよびその他の添加剤とともに、紙、合成紙、プラスチックフィルムもしくはシートなどの支持体表面に塗布することにより製造されている。そして、記録装置において、サーマルヘッドや熱ペンなどの発熱素子が接触した時に、発色性物質と顔色剤とが反応して黒色などに発色して記録される。かかる記録材料は、他の記録材料に比較して現像や定着などの煩雑な処理を施すことがなく、比較的簡単な装置でしかも短時間で記録が得られること、騒音の発生が少ないことや環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点があるために、図書、文書などの複写用としてばかりでなく、各種計測用記録紙、コンピューター、ファクシミリ、テレックス、乗車券等自動販売機、プリペイドカード、ラベルなどの記録材料として広く使用されている。

【0003】従来の感熱記録材料においては、発色性物質（ロイコ染料）、これを熱的に発色させる顔色剤および必要に応じて用いられる増感剤を適切に組み合わせて用いることにより、初期の発色感度および地肌部の汚れ（地肌カブリ）の観点からは実用上満足しえるものが得られている。

【0004】しかし、これらの感熱記録材料を塩化ビニル製の袋に保存したり塩化ビニル製のデスクマットと接触したりした場合、あるいは、感熱記録材料に手で触れたりした場合に、塩化ビニルに含有される可塑剤や油脂により発色部が消色したりする欠点があった。

【0005】また、これらの感熱記録材料を日光や照明などに長時間暴露した場合には、印字部がかすんだりあるいは消えてしまうばかりでなく、地肌部が黄変してしまふ欠点があり、ファクシミリ受信紙やワープロ、パソコンなどのプリントアウトしたものを机上に放置した場合には、記録画像が不鮮明となり、文書保存面でも問題となっている。

【0006】顔色剤として、スルホアニリド構造を有する化合物を用いることは従来から知られており、例えば、特開平 1 - 1 4 1 7 8 6 号公報、特開平 2 - 2 5 3 7 2 号公報、特開平 2 - 1 4 5 5 6 0 号公報等には、フェノール性ヒドロキシ基を有するスルホアニリド化合物を顔色剤として用いることで発色画像の安定性あるいは地肌部の安定性などが改善することが提案されている。しかしながら、これら従来提案されたスルホアニリド構造を有する化合物は、発色感度が小さく、また、保存性の改善効果も満足のいくものではなかった。

【0007】また、特開昭 5 8 - 2 1 1 4 9 3 号公報には、スルホアニリド化合物を増感剤および保存性改善剤として用いることが提案されているが、このスルホアニリド構造を有する化合物でも、保存性の改善効果は実用上満足のいくものではなかった。

【0008】従って、本発明の目的は、発色感度に優れ、かつ、耐油性、耐光性に優れる感熱記録材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、スルホアニリド構造を有する化合物を顔色剤として、また特定の構造を有する化合物を増感剤として併用することにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

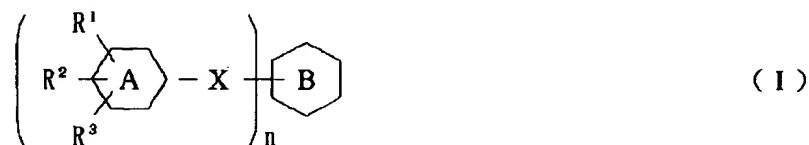
【0010】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、感熱記録層中に、(A) 下記〔化 5〕（前記〔化 1〕と同じ）の一般式 (I) で表される化合物の少なく

とも1種と、(B) 下記【化6】(前記【化2】と同じ)の一般式(II)、下記【化7】(前記【化3】と同じ)の一般式(III)および下記【化8】(前記【化4】と同じ)の一般式(IV)で表される化合物からなる群よ\*

\* り選ばれた化合物の少なくとも1種とを含有させたことを特徴とする感熱記録材料を提供するものである。

【0011】

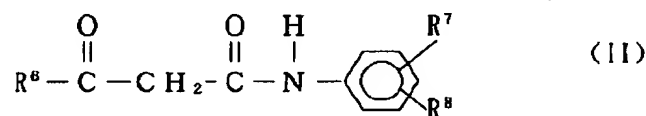
【化5】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は各々独立に水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子炭素原子数1~8のアルキル基、シクロアルキル基もしくはアルコキシ基または $-\text{COOR}^4$ ( $R^4$ は炭素原子数1~8のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基を示す。)を示し、環Aおよび環Bはベンゼン環、ナフタレン環を示し、Xは $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ または $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ の結合手を示し、nは1または2の整数を示す。)

【0012】

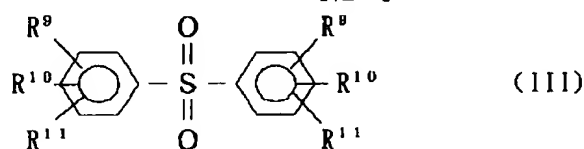
【化6】



(式中、 $R^6$ は炭素原子数1~30のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基若しくは置換基を有していてもよいベンジル基を示し、 $R^7$ および $R^8$ は各々独立に水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

【0013】

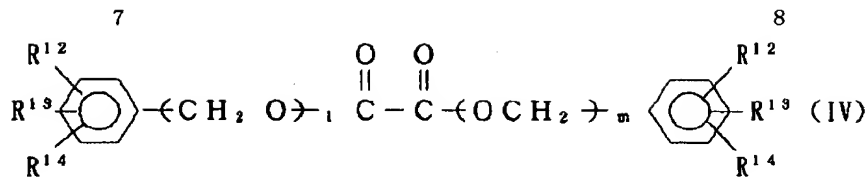
【化7】



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は各々独立に水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

【0014】

【化8】



(式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$  および  $\text{R}^{14}$  は各々独立に水素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 $l$  および  $m$  は各々独立に 0 または 1 を示す。)

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。

【0016】本発明に用いられる成分(A)である上記一般式(I)で表される化合物は、それ自身顕色剤としての効果を奏するものである。上記一般式(I)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で示される炭素原子数 1～8 のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等があげられ、シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル等があげられ、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で示されるアルコキシ基としては上記アルキル基から誘導されるアルコキシ基があげられ、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素があげられ、 $\text{R}^4$ で示されるアリールまたはアルキルアリール基としては、フェニル、ナフチル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、\*

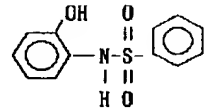
\* 2, 4-ジメチルフェニル等があげられる。

【0017】また、前記一般式(I)で表される化合物の具体的な代表例としては、下記【化9】～【化20】示す化合物No. 1～12などがあげられる。

## 【0018】

## 【化9】

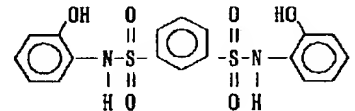
化合物No. 1



## 【0019】

## 【化10】

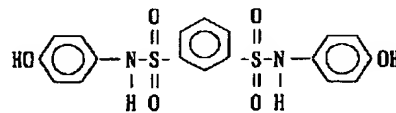
化合物No. 2



## 【0020】

## 【化11】

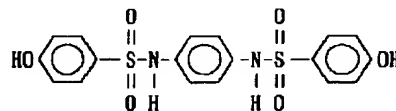
化合物No. 3



## 【0021】

## 【化12】

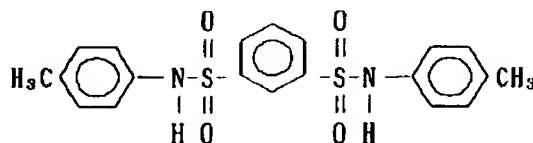
化合物No. 4



## 【0022】

## 【化13】

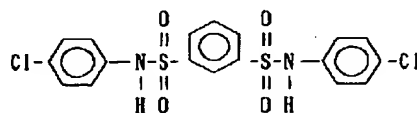
化合物No. 5



## 【0023】

## 【化14】

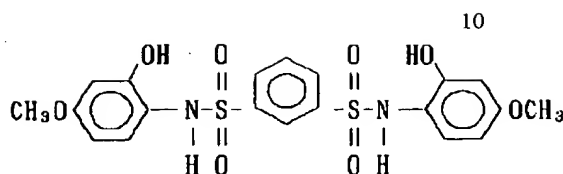
化合物No. 6



## 【0024】

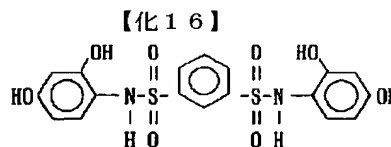
## 【化15】

化合物No. 7



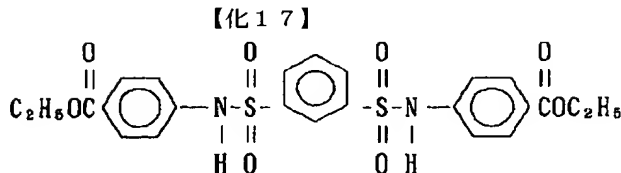
【0025】

化合物No. 8



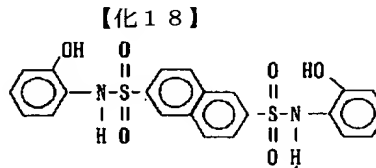
【0026】

化合物No. 9



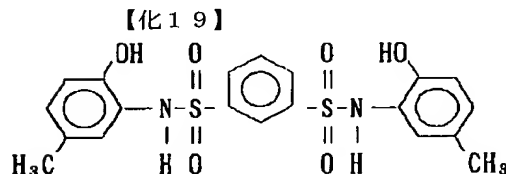
【0027】

化合物No. 10



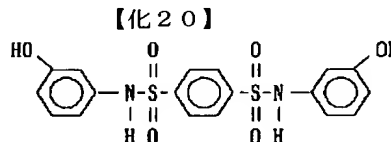
【0028】

化合物No. 11



【0029】

化合物No. 12



【0030】上記一般式 (I) で表される化合物のなかで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の何れか1個以上がヒドロキシル基である化合物は初期の発色感度が高く好ましい。ヒドロキシル基を有していない化合物の場合は、それ単独でも顕色剤として作用するものの発色感度が低いことがある。実用上、初期の発色感度が不足する場合は、他の顕色剤との併用が好ましい。他の顕色剤と併用することで、初期発色感度と保存性に優れた感熱記録材料を提供できる。

【0031】上記一般式 (I) で表される化合物のなかで、nが2のものが、保存安定性に特に優れるので好ましい。

【0032】上記一般式 (I) で表される化合物の合成方法は特に制限されるものではなく、スルホン酸クロライド類とアニリン類とを常法により反応させることで合成できる。例えば、1,3-ベンゼンビススルホニルクロリドのアセトン溶液を、o-アミノフェノールのピリ

ジン溶液に滴下することで、化合物No.2を得る。

【0033】本発明で用いられる上記成分 (A) の使用量は、要求される性能および記録適性、発色性染料あるいは併用される他の添加剤の種類および使用量によっても変わるため、特に限定されるものではないが、通常、発色性染料1重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部が使用され、発色性染料1重量部に対して0.01重量部未満の場合には発色濃度が小さく、また、10重量部を越えて使用してもその効果はそれ以上大きくならず不経済である。

【0034】本発明で用いられる成分 (B) は、増感剤として用いられるものであり、上記一般式 (II)、上記一般式 (III) および上記一般式 (IV) で表される化合物からなる群より選ばれた化合物の少なくとも1種である。

【0035】ここで、上記一般式 (II) で表される化合物としては、例えば、アセト酢酸アニリド、4-メチル

アセト酢酸アニリド、4-クロロアセト酢酸アニリド、ベンゾイル酢酸アニリドが挙げられる。

【0036】また、上記一般式(III)で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスルホン、ビス(4-メチルフェニル)スルホン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどが挙げられる。

【0037】また、上記一般式(IV)で表される化合物としては、例えば、ジベンジルオキサレート、ビス(4-メチルベンジル)オキサレート、ビス(4-クロロベンジル)オキサレート、1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオン(以下、「ベンジル」と称する)などが挙げられる。

【0038】上記成分(B)としては、増感剤としての効果が一層向上する点で、とりわけ上記一般式(II)で表される化合物が好ましい。

【0039】本発明で用いられる上記成分(B)の使用量は、要求される性能および記録適性、発色性染料、成分(A)あるいは併用される他の添加剤の種類や使用量によっても変わるため、特に制限されるものではないが、通常、発色性染料1重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部が使用され、発色性染料1重量部に対して0.01重量部未満では、発色感度の改善効果が認められず、10重量部を超えて使用してもその効果が上がらず、経済的に不利である。

【0040】本発明においては、通常無色ないし淡色の発色性物質が使用され、該発色性物質としては各種の染料(発色性染料)が周知であり、一般の感熱記録紙などに用いられているものであれば特に制限を受けない。

【0041】上記発色性染料の具体例をあげると、例えば、(1) 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニル-3-インドリル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチル-3-インドリル)フタリド、3, 3-ビス(9-エチル-3-カルバゾリル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニル-3-インドリル)-5-ジメチルアミノフタリド、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタンなどのトリアリールメタン系化合物；(2) 4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミンなどのジフェニルメタン系化合物；(3) ローダミン-β-アニリノラクタム、3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシルアミノ)-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2, 4-

ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(β-エトキシエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(γ-クロロプロピルアミノ)フルオラン、2-ジエチルアミノ-7-(3-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソamilアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-エトキシエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-テトラヒドロピロリル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-7-メチルフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(4-アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオランなどのキサンテン系化合物；(4) ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどのチアジン系化合物；(5) 3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピランなどのスピロ系化合物；(6) その他3, 5', 6-トリス(ジメチルアミノ)-スピロ[9H-フルオレン-9, 1'(3'H)-イソベンゾフラン]-3'-オン、3, 3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エチニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、2-(3-メトキシ-4-ドデシロキシル)キノリンなどがあげられ、また、これらの染料は数種類を混合して用いることもできる。

【0042】また、本発明で用いられる前記一般式

(I)で表される化合物は、前述の通り、それ自身顕色剤としての効果を奏するので、他の顕色剤を用いる必要はないが、発色感度を増大させる必要がある場合は、フェノール系、カルボン酸系あるいは金属塩系などの周知の顕色剤を併用することができる。また、これらの他の顕色剤を併用することによって本発明に係る前記一般式(I)で表される化合物の使用量を低減することもできる。

【0043】これらの顕色剤としては、例えば、p-オクチルフェノール、p-第三ブチルフェノール、p-フ



エニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、p-第三オクチルカテコール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノール-A、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス[2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)エトキシ]メタン、4-(4-イソプロポキシベンゼンスルホン)フェノール、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3, 5-ジ第三ブチルサリチル酸、ベンゼンスルホン酸アニリド、4-メチルベンゼンスルホン酸アニリド、4-クロロベンゼンスルホン酸アニリド、2, 4-ジヒドロキシベンズアニリド、2, 4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド、2, 4-ジヒドロキシ-2', 4'-ジメチルベンズアニリド、2, 4-ジヒドロキシ-2'-メトキシ-5'-メチルベンズアニリド、ビス(4-(2, 4-ジヒドロキシフェニルカルボニルアミノ)-3-メトキシフェニル)メタンなどのフェノール類、レゾルシノール類、安息香酸などの有機カルボン酸、サリチル酸亜鉛などの金属塩があげられ、特にフェノール系の顔色剤を用いることが好ましい。

【0044】また、本発明の感熱記録材料は特定の構造を有する増感剤〔前記成分(B)〕を使用することを特徴とするが、必要に応じて他の増感剤を更に併用することも可能であり、例えば、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ベヘニン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、サリチル酸ドデシルエステル亜鉛塩、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウムなどの有機酸の金属塩；ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチロールアミド、ステアロイル尿素、アセトアニリド、アセトトルイジド、安息香酸ステアリルアミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオクチル酸アミドなどのアミド化合物；1, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、p-ベンジロキシビフェニル、ジフェニルカーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ジベンジルオキザレート、ビス(4-メチルベンジル)オキザレート、ビス

(4-クロロベンジル)オキザレート、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸フェニル、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸アニリド、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸ベンジル、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸フェニル、メチレンジベンゾエート、1, 4-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン、2-ベンジロキシナフタレン、4-ベンジロキシ安息香酸ベンジル、4-ニトロ安息香酸メチル、ジメチルフタレート、テレフタル酸ジベンジル、ジベンゾイルメタン、4-メチルフェノキシ-p-ビフェニルなどを用いることができ、これらの増感剤は、通常、発色性染料1重量部に対して0.1~10重量部が使用される。

【0045】また、特に高度の保存安定性が要求される場合には必要に応じて公知の保存安定剤を併用することもできる。

【0046】本発明の感熱記録材料に使用することのできる上記保存安定剤としては、例えば、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)、トリリス(2, 6-ジメチル-4-第三ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリリス(2-(3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼンなどのヒンダードフェノール化合物、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェートなどがあげられ、これらの保存安定剤は、通常、発色性染料1重量部に対して0.1~10重量部が使用される。

【0047】本発明の感熱記録材料は、保存安定性に優れるが、より高い保存安定性を付与する目的でオーバーコート層を設けてもよい。該オーバーコート層としては、ポリビニルアルコール等の従来公知の樹脂成分を用い、公知のいかなるコーティング方法を用いてもよく、コート層の厚さもなんら限定されるものではなく、所望の性能になるよう適宜選択される。

【0048】本発明の感熱記録材料は、長期の耐光性を付与を要求される場合には、オーバーコート層または感熱記録層中に、紫外線吸収剤を添加することが好まし

い。該紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)などの2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステルなどの2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリドなどの置換オキサニリド類；エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートなどのシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジンなどのトリアリールトリアジン類などがあげられる。

【0049】本発明で用いられる成分(A)〔即ち、前記一般式(I)で表される化合物〕および成分(B)

〔即ち、前記一般式(II)～(IV)で表される化合物からなる群より選ばれた化合物の少なくとも1種〕の分散液は、発色性染料などの他の成分の分散液と別々に調製したものを混合してもよく、一緒に分散液としてもよく、また、混合溶解したのち分散液としてもよい。これらの分散液は、通常、ボールミル、アトライザー、サンドグラインダーなどの磨砕機あるいは適当な乳化装置により微粒化され、目的に応じてさらに各種の添加材料を加えて水または有機溶剤を媒体とする塗液とする。

【0050】上記塗液には、通常、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド重合体、澱粉類、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル

ー無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体あるいはこれらの変成物などの結合剤、カオリン、シリカ、珪藻土、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム、けい酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、メラミンなどの充填剤が配合されるが、この他に金属石けん類、アマイド類、ワックス類、光安定剤、耐水化剤、分散剤、消泡剤などを必要に応じて使用することができる。

【0051】上記塗液を紙あるいは各種フィルム類に塗布することによって目的とする本発明の感熱記録材料を得ることができる。

【0052】本発明の感熱記録材料は、ファクシミリ用紙、プリンター用紙、ラベル、値札、切符などの感熱記録材料が応用される各種の用途に用いることができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例をもって本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によってなら制限を受けるものではない。尚、以下の例中、特に断りのない限り、「%」は「重量%」と意味する。

【0054】実施例1

3-(N, N-ジペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン20gおよび10%ポリビニルアルコール水溶液100gをボールミルで十分に磨砕して分散液Aとした。

【0055】試料化合物(下記〔表1〕記載)20gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gとともにボールミル中で十分に磨砕して分散液Bを得た。

【0056】o-クロロアセト酢酸アニリド20gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gをボールミルで十分に磨砕して分散液Cを得た。

【0057】保存剤としてトリス(2, 6-ジメチル-4-第三ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート10gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gとともにボールミル中で十分に磨砕して分散液Dを得た。

【0058】上記分散液A、B、CおよびDを1:2:2:1の重量比で混合し、混合液200gに対し炭酸カルシウム50gを添加し、十分に分散させて塗液とし、この塗液を50g/m<sup>2</sup>の基紙上に厚さ32 $\mu$ mで塗布し、乾燥して感熱記録材料を得た。

【0059】得られた感熱記録材料を80℃で48時間処理後に感熱印字装置(TH-PMD:株式会社大倉電機製)を用いてパルス幅0.8msecで印字した記録像(印字部)の発色濃度および地肌部の濃度(初期濃度)を、マクベス濃度計(マクベス社製RD-933型)により測定した。

【0060】この発色させた感熱記録材料を60℃、乾燥の条件下で24時間保存した後、地肌および印字部の濃度を測定し、耐熱保存安定性を評価した。

【0061】また、この発色させた感熱記録材料をカー

ボンアーケフェードメーター中に入れ、6時間照射した後の印字部の濃度を測定し、耐光保存安定性を評価した。尚、地肌部の濃度については黄色フィルターを用いて測定した。

【0062】さらに、この発色させた感熱記録材料にジオクチルフタレートで可塑化された塩化ビニル樹脂フィ\*

\* ルムを室温で24時間貼り合わせた後の濃度を測定し、耐油性を評価した。

【0063】それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0064】

【表1】

No	試料化合物	濃 度	初 期 濃 度	保 存 安 定 性		
				耐 熱	耐 光	耐 油
比較例 1-1	ビスフェノール A	印字部 地 肌	1.13 0.07	0.88 0.08	0.83 0.09	0.17 0.10
1-2	比較化合物No. 1*	印字部 地 肌	1.25 0.07	1.15 0.13	1.01 0.14	0.53 0.11
実施例 1-1	化合物No. 1	印字部 地 肌	1.25 0.06	1.18 0.08	1.04 0.10	0.91 0.09
1-2	化合物No. 2	印字部 地 肌	1.25 0.06	1.22 0.08	1.08 0.10	0.96 0.09
1-3	化合物No. 3	印字部 地 肌	1.26 0.05	1.23 0.06	1.12 0.08	1.06 0.07
1-4	化合物No. 4	印字部 地 肌	1.25 0.05	1.20 0.07	1.11 0.09	1.09 0.08
1-5	化合物No. 9	印字部 地 肌	1.08 0.05	1.02 0.06	0.97 0.09	0.95 0.08

\* 1 : 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン

【0065】実施例2

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン20gおよび10%ポリビニルアルコール水溶液100gをボールミルで十分に磨砕して分散液Aを得た。

【0066】化合物No. 3を20gおよび10%ポリビニルアルコール水溶液100gをボールミルで十分に磨砕して分散液Bを得た。

【0067】増感剤(下記〔表2〕に記載)20gおよび10%ポリビニルアルコール水溶液100gをボールミルで十分に磨砕して分散液Cを得た。

【0068】1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン20gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gとともにボールミル中で十分に磨砕して分散液Dを得た。

【0069】紫外線吸収剤としてメチレンビス(2-ヒドロキシ-3-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-5※

※-第三オクチルフェニル)10g、ステアリン酸亜鉛10g、ジメチロールウレア1g、炭酸カルシウム1gを10%ポリビニルアルコール水溶液100gとともにボールミル中で十分に磨砕して分散液Eを得た。

30 【0070】上記分散液A、B、CおよびDを重量比1:2:2:1の割合で混合し、十分に分散させて塗液とし、この塗液を50g/m<sup>2</sup>の基紙上に厚さ32μmで塗布し、乾燥して感熱記録材料を得た。

【0071】得られた感熱記録材料に、分散液Eを50g/m<sup>2</sup>になるよう発色層上に塗布し、保護層(オーバーコート層)を有する感熱記録材料を得た。

【0072】得られた感熱記録材料を用い、実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

40 【0073】

【表2】

No.	増 感 剤	濃 度	初 期 濃 度	保 存 安 定 性		
				耐 熱	耐 光	耐 油
比較例 2-1	金属塩	印字部 地 肌	1.22 0.08	1.13 0.09	0.97 0.11	0.68 0.08
2-2	1,2-(3,4-ジフルオロ ル)エタン	印字部 地 肌	1.16 0.08	1.12 0.09	1.06 0.11	0.86 0.08
実施例 2-1	アセト 酢酸アニリド	印字部 地 肌	1.28 0.08	1.25 0.09	1.22 0.11	1.20 0.08
2-2	ジベンゾイキザレート	印字部 地 肌	1.24 0.08	1.21 0.09	1.18 0.11	1.16 0.08
2-3	ジフェニルスルホン	印字部 地 肌	1.26 0.08	1.20 0.09	1.19 0.11	1.13 0.08
2-4	ベンゼンスルホン酸アニリド	印字部 地 肌	1.22 0.08	1.18 0.09	1.15 0.11	1.10 0.08
2-5	ベンジル	印字部 地 肌	1.21 0.08	1.15 0.09	1.12 0.11	1.08 0.08

【0074】以上の結果から明らかなように、感熱記録層中に、前記一般式 (I) で表される化合物、および前記 (II) ~ (IV) で表される化合物からなる群より選ばれた化合物の少なくとも 1 種を含有する本発明の感熱記録材料 (実施例 1-1 ~ 1-5、2-1 ~ 2-5) は、比較例の感熱記録材料に比して、耐熱、耐光および耐油 \*

\* 保存安定性に優れたものであることが判る。

#### 【0075】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、初期の発色濃度が良好で、可塑剤等による発色部の消色の少ない、光による褪色の小さい、保存安定性に優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 森 貴裕

埼玉県浦和市白幡 5 丁目 2 番 13 号 旭電化 30  
工業株式会社内